

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Mai 2004 (13.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/039878 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 5/13**, 3/00, 5/51, 5/526
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011932
- (22) Internationales Anmeldedatum:
28. Oktober 2003 (28.10.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 50 768.6 30. Oktober 2002 (30.10.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MALZ, Hauke** [DE/DE]; Gagelstr. 36, 49356 Diepholz (DE). **FLUG, Thomas** [DE/DE]; Pastorenkamp 2, 49419 Wagenfeld (DE). **RYBICKI, Sylvia** [DE/DE]; Karl-Nolte-Strasse 6, 49179 Ostercappeln (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MIXTURES COMPRISING PHENOLIC STABILISERS AND A REDUCING AGENT

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN ENTHALTEND PHENOLISCHE STABILISATOREN UND EIN REDUKTIONSMITTEL

(57) Abstract: Mixtures comprising amorphous phenolic stabilisers and at least one reducing agent.

(57) Zusammenfassung: Mischung enthaltend amorphe phenolische Stabilisatoren und mindestens ein Reduktionsmittel.

WO 2004/039878 A1

MISCHUNGEN ENTHALTEND PHENOLISCHE STABILISATOREN UND EIN REDUKTIONSMITTEL

Beschreibung

5

Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend amorphe phenolische Stabilisatoren und mindestens ein Reduktionsmittel, bevorzugt mindestens eine Organophosphorverbindung des trivalenten Phosphors, besonders bevorzugt Phosphit und/oder Phosphonit, sowie auf Verfahren zur Herstellung eines Esters und/oder Amids, insbesondere eines Stabilisators, beispielsweise durch Kondensation, z.B. Veresterung, Umesterung, Umamidierung und/oder Amidierung, bevorzugt mindestens einer phenolischen Carbonsäure und/oder eines phenolischen Carbonsäurederivates, mit mindestens einem Alkohol und/oder Amin. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Kunststoffe oder Schmieröle enthaltend die erfindungsgemäßen Mischungen.

Kunststoffe, beispielsweise Polyurethane, Polyolefine, Polyacetale, Styrol- und Styrolcopolymere, Polyamide und Polycarbonate werden mit Thermostabilisatoren stabilisiert, um die Abnahme der mechanischen Eigenschaften und die Verfärbung der Produkte aufgrund oxidativer Schädigung zu minimieren. Gängige Antioxidantien, welche in der Technik Verwendung finden, sind z.B. phenolische Stabilisatoren, die unter verschiedenen Markennamen angeboten werden. Auch in der Literatur sind derartige phenolische Stabilisatoren bereits allgemein beschrieben. Beispiele für kommerzielle phenolische Stabilisatoren sind in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), Seite 98 bis 107 und Seite 116 bis Seite 121.

Viele der oben genannten Kunststoffe werden in transparenten, transluzenten oder colorierten Anwendungen verwendet. Die Eigenfarbe des Kunststoffes spielt dabei eine entscheidende Rolle. Z.B. kann schon ein zu hoher Gelbgrad des Kunststoffes zu einer Zurückweisung des Produktes durch den Kunden führen.

Aufgrund ihrer Struktur können phenolische Stabilisatoren durch verschiedene chemische Reaktionen in Produkte umgewandelt werden, die chromophoren Charakter haben. Chromophor bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Stoffe Licht im sichtbaren Bereich absorbieren und damit zur Eigenfarbe des Stabilisators beitragen. Um eine Verfärbung des Kunststoffes zu verhindern, werden alle Additive, die eine chromophore Eigenschaften besitzt, vermieden. Auch

phenolische Stabilisatoren, die Stoffe mit chromophorem Charakter enthalten, werden aus diesem Grund nicht verwendet.

Derartige Chromophore in phenolischen Stabilisatoren können bereits während der Synthese des Stabilisators entstehen. Insbesondere wenn der Stabilisator nach der Synthese nicht mehr durch z.B. Destillation oder Umkristallisation gereinigt wird oder auf Grund seiner Struktur nicht gereinigt werden kann, können diese bei der Synthese gebildeten Chromophore zu einer deutlichen Einschränkung der Qualität und damit der Nutzbarkeit des Stabilisators werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es somit, Stabilisatoren zu entwickeln, die über eine möglichst geringe Eigenfarbe verfügen, d.h. bei denen der Anteil an chromophoren Verunreinigungen im Stabilisator auf ein Minimum reduziert wird.

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Stabilisatoren gelöst werden.

20

Ein weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen phenolischen Stabilisatoren, insbesondere Verfahren zur Herstellung eines Esters und/oder Amids, beispielsweise durch Kondensation, z.B. Veresterung, Umesterung, Umamidierung und/oder Amidierung, bevorzugt mindestens einer phenolischen Carbonsäure und/oder eines phenolischen Carbonsäurederivates mit mindestens einem Alkohol und/oder Amin zu entwickeln, die zu phenolischen Estern und/oder phenolischen Amiden, insbesondere den erfindungsgemäßen phenolischen Stabilisatorgemischen führen, die über eine möglichst geringe Eigenfarbe verfügen, d.h. bei denen der Anteil an chromophoren Verunreinigungen im Produkt-, insbesondere Stabilisatorgemisch auf ein Minimum reduziert wird. Die Synthesemethode sollte eine einheitliche Produktqualität, definiert über die Farbzahl ermöglichen.

Diese Aufgabe konnte dadurch gelöst werden, dass man die Veresterung, Umesterung, Umamidierung und/oder Amidierung in Gegenwart von mindestens einem Reduktionsmittel, bevorzugt mindestens einer Organophosphorverbindung des trivalenten Phosphors, besonders bevorzugt Phosphit und/oder Phosphonit durchführt. Aufgrund der Zugabe des Reduktionsmittels zu dem Reaktionsgemisch, mit dem der phenolische Stabilisator hergestellt wird, konnte die Eigenfarbe des Reaktionsproduktes im Vergleich zu phenolischen Stabilisatoren, die in Abwesenheit von Reduktionsmitteln hergestellt wurden, deutlich gesenkt werden. Dabei kann durch die besonders bevorzugten Phosphorverbindungen als Reduktionsmittel nicht nur die Farbe

verringert werden, die besonders bevorzugten Phosphorverbindungen können selbst als Stabilisatoren dienen und entsprechend im erfindungsgemäßen Produktgemisch enthaltend die phenolischen Stabilisatoren und die Reduktionsmittel verbleiben. Der Vorteil der
5 geringeren Eigenfarbe der erfindungsgemäßen Mischungen kommt besonders bei amorphen Stabilisatoren zum Tragen, die durch übliche Reinigungsschritte wie z.B. Kristallisation nicht von den Chromophoren gereinigt werden können, da diese erfindungsgemäßen Stabilisatoren nicht kristallisieren. Auch andere, ansonsten übliche
10 Reinigungsverfahren, wie zum Beispiel Destillation kommen bei den phenolischen Stabilisatoren in der Regel nicht in Betracht, da die Molmassen sehr hoch und damit die Dampfdrücke der entsprechenden Verbindungen sehr niedrig sind und gerade bei den notwendigen hohen Temperaturen die Tendenz zur Bildung der Chromophore
15 ansteigt.

Das erfindungsgemäße Herstellverfahren basiert auf der Umsetzung einer phenolischen Wirkstoffgruppe (IA), bevorzugt einer phenolischen Carbonsäure und/oder einem phenolischem Carbonsäurederi-
20 vat, mit einer Ankergruppe (IB), d.h. einer Verbindung, die über mindestens eine Hydroxylgruppe und/oder mindestens eine Amino- gruppe verfügt. Die Verbindung zwischen Wirkstoffgruppe (IA) und Ankergruppe (IB) erfolgt erfindungsgemäß über eine Amid- und/oder eine Estergruppe. Zur Bildung dieser Ester- und/oder Amidgruppe
25 kann die entsprechende Säure direkt, aber auch geeignete Säure- derivate wie z.B. Säurehalogenide, insbesondere Säurechloride, Säureanhydride und andere Ester und/oder Amide der Säure, insbesondere solche mit einem flüchtigen Alkohol oder Amin eingesetzt werden. Die Säure oder Säurederivate werden in Gegenwart
30 des Reduktionsmittels bei ansonsten üblichen Bedingungen, bevorzugt bei einem Druck zwischen 1000 mbar und 10 mbar, bei üblicherweise erhöhten Temperaturen, bevorzugt 70°C bis 300°C, bevorzugt 110°C bis 200°C mit Alkoholen und/oder Aminen der Anker- gruppe (IB) zu den gewünschten Estern und/oder Amiden umgesetzt.

35 Beispielsweise kann der Methylester einer Wirkstoffgruppe (IA), z.B. der Methylester der bevorzugten oder besonders bevorzugten phenolischen Carbonsäuren, insbesondere 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester, mit einer Ankergruppe
40 (IB), z.B. einem Alkylalkohol mit einer OH-Gruppe und 7-9 C-Atomen und/oder einem Polyethylenglykol mit einer zahlenmittleren Molmasse von 200 g/mol umgesetzt werden.

Dabei kann die Umsetzung gegebenenfalls in Gegenwart üblicher
45 Katalysatoren durchgeführt werden. Zur Beschleunigung der Reaktion können allgemein bekannte Katalysatoren verwendet werden, z.B. Sulfonsäuren wie Toluolsulfonsäure oder basische Kataly-

- satoren wie Lithiumhydroxid, Lithiummethylat, Lithiummethylat, Kaliumhydroxid, Kaliummethylat, Kaliummethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Natriummethylat, Natriummethylat oder/oder Natrium-tert.butylat, bevorzugt aber Kaliummethylat und/oder
- 5 Kalium tert.butylat. Bevorzugt sind basische Katalysatoren. Es hat sich gezeigt, dass es vorteilhaft ist, den Katalysator nicht auf einmal zur Reaktionsmischung zu geben, sondern nach und nach zuzudosieren, da so die Reaktionszeit verkürzt werden kann. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei Verwendung der oben
- 10 genannten Katalysatoren im Vergleich mit üblichen metallischen Umesterungskatalysatoren wie z.B. Zinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat und/oder Dimethylzinndilaurat, Titanverbindungen wie Titanetetra-butylat eine deutlich höhere Reduktion der Produktfarbe erreicht wird. Deshalb werden bevorzugt keine metallischen Katalysatoren eingesetzt.
- 15

- Wird ein basischer Katalysator zur Umesterung verwendet, so kann beispielsweise derart vorgegangen werden, dass man bevorzugt die Ankergruppe (IB), z.B. ein Polyetherol mit einer zahlenmittleren
- 20 Molmasse von 200 g/mol typischerweise vorab in einen Reaktor gibt. Bevorzugt danach wird die Wirkstoffgruppe (IA), z.B. 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester, in den Reaktor gegeben und die Mischung beispielsweise auf 100°C aufgeheizt. Nach der bevorzugten Inertisierung wird das Reduktions-
- 25 mittel, bevorzugt Phosphit, zudosiert, zusammen mit dem basischen Katalysator, z.B. Kaliummethylat, der in einer Konzentration von üblicherweise 500 bis 5000 ppm, besonders bevorzugt 1000 bis 2000 ppm bezogen auf die Gesamtmenge des Ansatzes eingesetzt wird. Danach wird die Reaktionstemperatur bevorzugt auf 120°C bis
- 30 200°C, besonders bevorzugt 130 bis 170°C, insbesondere 140 bis 150°C angehoben und das entstehende Methanol abdestilliert. Gegebenenfalls kann zur Umsatzerhöhung während der Reaktion noch Kaliummethylat nachdosiert werden.
- 35 Nach Abschluss der Reaktion kann der Kaliumkatalysator dann nach allgemein bekannten Verfahren zur Abtrennung von Kaliumkatalysatoren aus Polyetherolen vom erfindungsgemäßen Stabilisator abgetrennt werden. Z.B. kann dies erfolgen durch Verwendung von Ionentauschern oder durch Verwendung von Phosphorsäure oder Salz-
- 40 säure, bevorzugt aber Phosphorsäure.

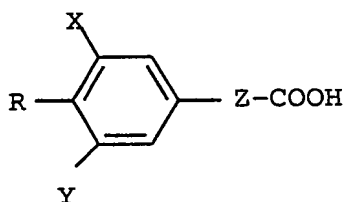
- Hierzu können beispielsweise 85 % der stöchiometrischen Menge Phosphorsäure, stöchiometrisch bezieht sich hierbei auf die Menge des eingesetzten Kaliummethylats und kann daher variieren, zur
- 45 Reaktionsmischung zudosiert und 30 min gerührt. Nach erfolgter Filtration des Phosphates kann der Stabilisator aufgrund seiner geringen Eigenfarbe ohne weitere aufwändige Reinigungsverfahren

5

verwendet werden. Unter Umständen kann es gewünscht sein, das Reduktionsmittel wieder zu entfernen. Dies kann z.B. durch Destillation durchgeführt werden, wenn das Reduktionsmittel so gewählt wird, dass seine Molmasse deutlich niedriger als die des phenolischen Stabilisators ist.

Als Wirkstoffgruppe (IA) können allgemein bekannte Carbonsäuren und/oder Carbonsäurederivate, wie z.B. Säurehalogenide, beispielsweise Säurechloride, Säureanhydride, Ester und/oder Amide eingesetzt werden, die eine phenolische Gruppe aufweisen. Bevorzugt werden die folgenden phenolischen Carbonsäuren oder Derivate dieser Carbonsäure, wie z.B. Säurehalogenid, bevorzugt Säurechlorid, Säureanhydrid, Amid und/oder Ester, eingesetzt:

15



20

mit der folgenden Bedeutung für R, X, Y und Z:

R: -OH,

25

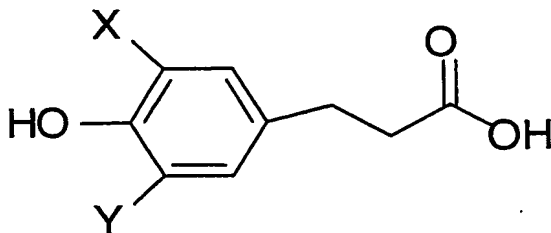
X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige und/oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt $-C(CH_3)_3$

30 Z: Linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt $-CH_2-CH_2-$.

Bevorzugt wird somit als Wirkstoffgruppe (IA) die folgende Carbonsäure oder ein entsprechendes, bereits dargestelltes Derivat dieser Carbonsäure eingesetzt:

35

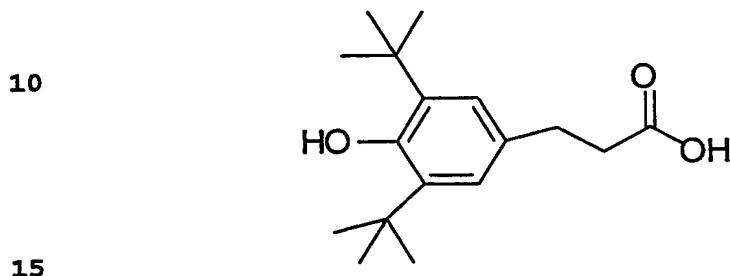
40



45 mit der folgenden Bedeutung für X, Y:

X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige und/oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt $-C(CH_3)_3$.

- 5 Besonders bevorzugt wird als Wirkstoffgruppe (IA) die folgende Carbonsäure oder eine entsprechende, bereits dargestellte Derivat dieser Carbonsäure eingesetzt:



- Die Synthese der phenolischen Wirkstoffgruppen (IA) ist allgemein bekannt und Vorschriften beispielsweise zur Synthese von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester
- 20 finden sich in US 3644482 Seite 4 Zeile 28 ff. Im Folgenden wird ein beispielhaftes Verfahren dargestellt: Zur Herstellung von 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester kann z.B. 2,6-Di-tert.-butylphenol und 0,1 bis 10 mol-% bezogen auf 2,6-Di-tert.-butylphenol, eines basische Katalysatoren wie
- 25 z.B. Lithiumhydroxid, Lithiummetholat, Lithiummetholat, Kaliumhydroxid, Kaliummetholat, Kaliummetholat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid Natriummetholat, Natriummetholat oder/oder Natrium-tert.-butylat, bevorzugt aber Kaliummetholat oder Kalium tert.-butylat in einen Reaktor gegeben werden. Nach Abdestillieren
- 30 der korrespondierenden Säure z.B. Methanol, wenn Kaliummetholat eingesetzt wird oder Wasser, wenn Kaliumhydroxid verwendet wird, durch Erhitzen auf z.B. 120 bis 200°C, bevorzugt aber 130 bis 160°C unter Verwendung eines Stickstofftreibstroms und/oder Vakuum kann die reaktive Mischung anschließend auf 90 bis 160°C, bevor-
- 35 zugt auf 100 bis 130°C temperiert und Methylacrylat langsam zudosiert werden. Bevorzugt wird diese Zudosierung unter einem Druck durchgeführt, der größer ist als der Dampfdruck des Methylacrylats bei der gegebenen Reaktionstemperatur. So wird gewährleistet, dass das Methylacrylat nicht aus der Reaktionslösung
- 40 durch Verdampfen entfernt wird. Wird drucklos gearbeitet, so wird das verdampfte Methylacrylat bevorzugt im Rückfluss wieder in die Reaktionslösung zurückgeleitet. Bevorzugt werden 90 bis 120 mol-% Methylacrylat, bezogen auf 2,6-Di-tert.-butylphenol zum 2,6-Di-tert.-butylphenol zudosiert, insbesondere aber 95 bis 110 mol-%.
- 45 Nach 60 bis 180 min Reaktionszeit wird die Reaktion üblicherweise beendet. Das Reaktionsprodukt kann dann durch Neutralisation des alkalischen Katalysators und anschließende Umkristallisation bzw.

Rektifikation auf allgemein bekannte Weise gereinigt werden. Soll bei der anschließenden Herstellung des erfindungsgemäßen phenolischen Stabilisators ein basischer Katalysator Verwendung finden, so kann bevorzugt Methylacrylat aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden, bevorzugt z.B. bei 50 bis 80°C, insbesondere 60°C, bevorzugt unter Vakuum und/oder Verwendung eines Stickstofftreibstroms, und anschließend die Ankergruppe (IB) zu der Mischung enthaltend die phenolische Wirkstoffgruppe (IA) zugegeben werden. Nach Inertisierung und Zudosierung des Reduktionsmittels kann die Umesterungsreaktion dann wie bereits beschrieben fortgeführt werden. Der Vorteil dieser Fahrweise, die in einem Reaktor durchgeführt werden kann, liegt in der effizienten Nutzung des Reaktors und des Einsparens des Reinigungsschrittes.

Wird der Stabilisator aus einem sterisch gehinderten Phenol durch chemische Reaktion, z.B. Umesterung oder Umamidierung mit einem Alkohol oder Amin hergestellt, so kann sterisch gehindertes Phenol in situ hergestellt werden. Alternativ kann es in einer ersten Reaktionsstufe hergestellt, isoliert und anschließend mit dem Alkohol oder Amin umgesetzt werden. In beiden Fällen kann es aber sein, dass schon bei der Herstellung des sterisch gehinderten Phenols Verunreinigungen entstehen, die bei der weiteren Umsetzung des sterisch gehinderten Phenols zum endgültigen Stabilisator zu Chromoporen führt. Die Konzentration dieser Chromophore kann dabei in einem breiten Bereich schwanken. Dies führt dazu, dass die einzelnen Stabilisatorchargen unterschiedliche Farbzahlen haben und dementsprechend keine einheitliche Qualität geliefert werden kann. Durch die erfindungsgemäße Verwendung des Reduktionsmittels kann auch bei unterschiedlicher Chromophorenkonzentration eine einheitliche Produktfarbe erreicht werden.

Die Ankergruppe (IB) dient unter anderem zur Einstellung des Molekulargewichts des Stabilisators, sowohl über das Molekulargewicht der Ankergruppe selbst als auch über die Anzahl der Hydroxyl- und/oder Aminogruppe, an die Wirkstoffgruppen (IA) gebunden werden können. Bevorzugt weist die Ankergruppe (IB) 1 bis 20 Hydroxylgruppen und/oder 0 bis 20 Aminogruppen auf. Besonders bevorzugt weist die Ankergruppe (IB) 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Hydroxylgruppen auf. Bei der Ankergruppe handelt es sich um Verbindungen, die aufgrund ihrer Hydroxyl- und/oder Aminogruppen in der Lage sind, mit der Carboxylfunktion der phenolischen Wirkstoffgruppe (IA) über eine Ester- oder Amid-Gruppe verbunden zu werden. Bevorzugt handelt es sich bei der oder den Hydroxylgruppe(n) der Ankergruppe (IB) um primäre Hydroxylgruppe(n), sofern Hydroxylgruppen und nicht ausschließlich Aminogruppen vorhanden sind. Beispielsweise können lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen und 1 bis 20 OH-Gruppen,

- bevorzugt 1 bis 6 OH-Gruppen, insbesondere 1 bis 4 OH-Gruppen beispielsweise, Methanol, Heptanol, Oktanol, Nonanol, Dodekanol, 3-Methylbutanol, 3-Ethylhexanol, Ethandiol, Hexandiol, Oktandiol, Dodekandiol, Neopentylglykol, Hexamethylendiamin und Pentaerithrit als Ankergruppen verwendet werden. Weiter können als Ankergruppen Ether verwendet werden, z.B. Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Polyalkylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 120 bis 3000 g/mol, z.B. einem Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 g/mol oder ein Polytetrahydrofuran mit einem mittleren zahlenmittleren Molekulargewicht von 250 g/mol. Es können auch Gemische verschiedener Ankergruppen (IB) Verwendung finden.
- 15 Auch andere, allgemein für die Umsetzung mit phenolischen Wirkgruppen zur Herstellung phenolischer Stabilisatoren bekannte Ankergruppen können zum Einsatz kommen. Bevorzugt setzt man als Ankergruppe (IB), d.h. als Alkohol, mindestens einen Polyetheralkohol, besonders bevorzugt Polyalkylenetherdiol, insbesondere Polyethylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 120 g/mol bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt 120 g/mol bis 600 g/mol ein. Weiterhin werden bevorzugt monofunktionelle lineare oder verzweigte Alkylalkohole mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt, insbesondere eine Mischung bestehend aus monofunktionellen Alkylalkoholen mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen, wobei die Mischung pro Alkylalkohol im Durchschnitt 8 Kohlenstoffatome aufweist. Weiterhin wird bevorzugt ein linearer Alkylalkohol mit 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt werden monofunktionelle lineare oder verzweigte Alkylalkohole mit 13 bis 15 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

- Als Reduktionsmittel können allgemein bekannte Reduktionsmittel eingesetzt werden, bevorzugt Phosphorverbindungen und/oder Natriumdithionit, besonders bevorzugt Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, insbesondere Phosphite und Phosphonite. Beispiele für geeignete Phosphorverbindungen sind z.B. Triphenyl phosphit, Diphenylalkylphosphit, Phenyldialkylphosphit, Tris-(nonylphenyl) phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Di-stearyl-pentaerythritol diphosphit, Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Di-isodecylpentaerythritol-diphosphit, Di-(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphit, Tristearyl-sorbitol triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl), 4,4'-diphenylylenediphosphonit, 4,4'-Isopropylidenediphenol-alkyl (C12-15) phosphit (CAS No: 96152-48-6), Poly-(di-propylenglykol)-phenylphosphit, Tetraphenyl dipropylenglykol phosphit, Tetraphenyl-diisopropylenglykol-phosphit, Trisisodecyl-

phosphit, Diisodecylphenylphosphit, Diphenylisodecylphosphit oder Gemische daraus.

Weitere Beispiele für Phosphorverbindungen sind zu finden in
5 Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S.109-112. Bevorzugt eingesetzt wird Tris-(nonylphenyl)phosphit, 4,4'-Isopropylidenediphenol-alkyl (C12-15) phosphit (CAS No: 96152-48-6), Poly (dipropylenglykol)-phenylphosphit und/oder Tetraphenyl-dipropylenglykol-
10 phosphit. Besonders bevorzugt sind Poly(dipropylenglykol)-phenylphosphit, 4,4'-Isopropylidenediphenol alkyl (C12-15) phosphit (Weston 439®) (CAS No: 96152-48-6), Tetraphenyl-dipropylenglykolphosphit, Triisooctylphosphit, Tris(-4-n-nonylphenyl)-phosphit, insbesondere Poly-(dipropylenglykol)-phenylphosphit und/oder
15 4,4'-Isopropylidenediphenol-alkyl (C12-15) phosphit (CAS No: 96152-48-6). Es können auch Mischungen von Phosphiten eingesetzt werden.

Der Gehalt an Reduktionsmittel in der Reaktionsmischung zur Herstellung des phenolischen Stabilisators beträgt bevorzugt 0,01
20 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 1 Gew.-%.

Die nach diesem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten phenolischen Ester und/oder Amide liegen im Verfahrensprodukt als
25 Gemisch mit dem oder den Reduktionsmittel(n) vor. Dieses Gemisch weist insbesondere den Vorteil auf, dass seine Farbe besonders hell ist. Das in dem Gemisch vorhandene Reduktionsmittel, insbesondere die Phosphite wirken sich bei einer Anwendung zur Stabilisierung von organischen Verbindungen, beispielsweise Kunststoffen oder Schmierölen, nicht nachteilig aus, da auch die Phosphite stabilisierend wirken.
30

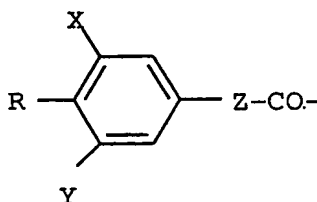
Die erfindungsgemäßen Mischungen, die somit direkt als Stabilisatorgemisch eingesetzt werden können, weisen bevorzugt eine Jodfarbzahl von < 5, besonders bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0 bis 3, insbesondere bevorzugt von 0 bis 1 gemessen jeweils nach
DIN 6162. Ist die Jodzahl < 1 empfiehlt sich eine Definition der Farbe nach Hazen (DIN 53409). Die besonders bevorzugten Stabilisatoren weisen demnach eine Hazenzahl < 100, bevorzugt von 0 bis 100, besonders bevorzugt eine Hazenzahl von < 70, insbesondere eine Hazenzahl von 0 bis 70, insbesondere bevorzugt von ≤ 50 auf. Eine solche geringe Farbigkeit ist mit gängigen Verfahren nicht zu erreichen und auf den Einsatz des Reduktionsmittels in der
45 Mischung zurückzuführen.

10

Die erfindungsgemäßen Mischung sowie die bevorzugten Ausführungsformen der Mischungen ergeben sich aus den bereits eingangs dargestellten bevorzugten Einsatzstoffen.

- 5 Bevorzugt sind demnach Mischungen, bei denen der phenolische Stabilisator die folgende Struktureinheit aufweist:

10



- 15 mit der folgenden Bedeutung für R, X, Y und Z:

R: -OH,

- 20 X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige und/oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12, bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt $-C(CH_3)_3$

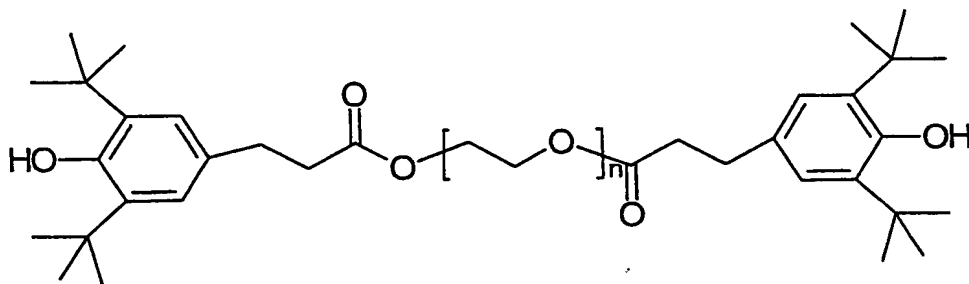
Z: Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, bevorzugt $-CH_2-CH_2-$.

25

- Bevorzugt sind ebenfalls Mischungen, bei denen der phenolische Stabilisator mindestens eine phenolische Wirkstoffgruppe (IA) und mindestens eine Ankergruppe (IB) aufweist, wobei (IA) und (IB) über eine Ester- und/oder Amidgruppe verbunden sind und als (IB) 30 mindestens ein Polyether, bevorzugt Polyethylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran, mit einem Molekulargewicht von 120 g/mol bis 3000 g/mol vorliegt.

- Besonders bevorzugt sind Mischungen enthaltend den folgenden 35 phenolischen Stabilisator:

40



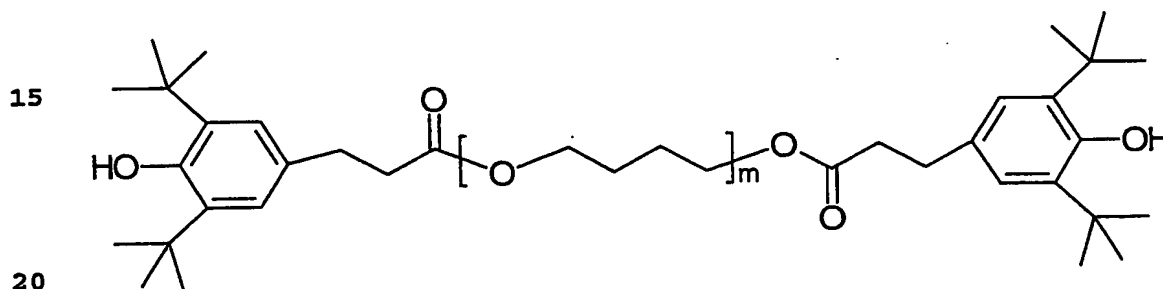
45

11

wobei n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die n derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 800 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird n derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

10

Besonders bevorzugt sind des weiteren Mischungen enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator:

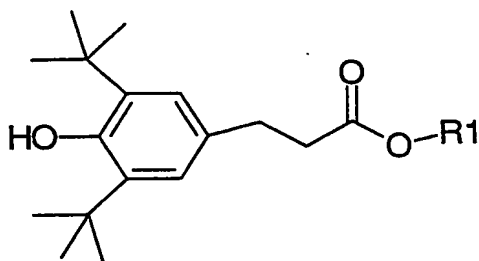


wobei m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, bevorzugt 2, 3, 4, 5, oder 6, besondere bevorzugt 3 oder 4. Insbesondere wird die m derart gewählt, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht des Stabilisators zwischen 700 g/mol und 900 g/mol liegt. Besonders bevorzugt wird m derart gewählt, dass in dem Kollektiv, d.h. der Stabilisatormischung enthaltend die einzelnen Stabilisatormoleküle, das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung größer ist als das zahlenmittlere Molekulargewicht der Stabilisatormischung.

35

Besonders bevorzugt sind außerdem Mischungen enthaltend den folgenden phenolischen Stabilisator:

40



wobei R1 ein Octadecylrest oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 7 bis 15, bevorzugt 13 bis 15 oder 7 bis 9 Kohlenstoffatomen ist.

In der erfindungsgemäßen Mischung beträgt das Gewichtsverhältnis von phenolischem Stabilisator zu Reduktionsmittel bevorzugt 10000 : 1 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1000 : 1 bis 20 : 1, insbesondere 1000 : 1 bis 100 : 1.

5

Die erfindungsgemäßen phenolischen Ester und/oder Amide im Gemisch mit den Reduktionsmitteln, insbesondere mit den Phosphiten, sind nützlich als Stabilisatoren von organischen Materialien, die üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegen.

10 Solche Materialien schließen ein: synthetische organische polymere Verbindungen, wie Vinylharze, die bei der Polymerisation von Vinylhalogeniden mit ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, beispielsweise Vinylestern, α,β -ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butadien und Styrol, ge-

15 bildet werden; Poly- α -olefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyoxymethylen, Polybutylen, Polyisopren und ähnliche einschließlich der Mischpolymerisate von Poly- α -olefinen; Polyurethane, wie solche, die man aus Polyolen und organischen Polyisocyanaten herstellt; Polyamide, wie Polyhexamethylenadipinsäure-

20 amid und Polycaprolactam; Polyester, wie Polymethylterephthalate; Polycarbonate; Polyacetale; Polystyrol; Polyethylenoxid und Mischpolymerisate, wie solche aus hochschlagfestem Polystyrol, das Mischpolymerisate von Butadien und Styrol enthält, und Mischpolymerisate, die durch Mischpolymerisation von Acetylnitril,

25 Butadien und/oder Styrol gebildet werden. Andere Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert werden können, schließen ein: Schmieröle der aliphatischen Ester-Art, beispielsweise Di-(2-ethylhexyl)-azelat, Pentaerythrit-tetracaproat und ähnliche; tierische und pflanzliche Öle, beispielsweise Lein-

30 samenöl, Fett, Talg, Schweineschmalz, Erdnussöl, Dorschlebertranöl, Rizinusöl, Palmöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl und ähnliche; Kohlenwasserstoffmaterialien, wie Gasolin, Mineralöl, Brennstofföl, trockene Öle, Schneidflüssigkeiten, Wachse, Harze und Kautschuk; Fettsäuren, wie Seifen und ähnliche.

35

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Stabilisatoren in allen bekannten thermoplastischen Kunststoffen, beispielsweise Acrylsäure-Butadien-Styrol-Copolymeren (ABS), ASA, SAN, Polyethylen, Polypropylen, EPM, EPDM, PVC, Acrylatkautschuk, Polyester, Poly-

40 oxymethylen (POM), Polyamid (PA), PC (Polycarbonat) und/oder thermoplastischen Polyurethanen, in dieser Schrift auch als TPU bezeichnet, zur Stabilisierung beispielsweise gegen UV-Strahlung eingesetzt. Bevorzugt werden die Stabilisatoren enthaltend in thermoplastischen Polyurethanen eingesetzt.

45

13

Bevorzugt enthalten die thermoplastischen Kunststoffe, insbesondere die TPU die phenolischen Stabilisatoren in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des thermoplastischen Kunststoffes. Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren können weitere allgemein bekannte Stabilisatoren in den thermoplastischen Kunststoffen eingesetzt werden, beispielsweise weitere Phosphite, aber auch Thiosynergisten, HALS-Verbindungen, UV-Absorber, Quencher.

10

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren und insbesondere Mischungen enthaltend die phenolischen Ester und/oder Amide können sowohl den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) vor oder bei der Herstellung der TPU als auch dem fertigen TPU, beispielsweise dem geschmolzenen oder erweichtem TPU zugeführt werden. Das thermoplastische Polyurethan kann thermoplastisch verarbeitet werden, ohne dass die Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren verloren geht. Verfahren zur Herstellung von TPU sind allgemein bekannt. Beispielsweise können die thermoplastischen Polyurethane durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000 und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffen hergestellt werden, wobei man die Umsetzung in Gegenwart der erfindungsgemäßen Inhibitoren durchführt. Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten TPU dargestellt werden. Die bei der Herstellung der TPU üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (e) und/oder (f) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

- a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethylen-diisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylendiisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HXDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexandiisocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethan-

diisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

- 5 b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefaßt werden, mit Molekulargewichten von 500 bis 8000, bevorzugt 600 bis 6000, 10 insbesondere 800 bis 4000, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, besonders bevorzugt solche Polyetherole auf Basis von Polyoxytetramethylenglykol. Die Polyetherole weisen den Vorteil auf, 15 dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen.
- 20 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, 25 Okta-, Nona- und/oder Dekaaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können.
- 30 d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 35 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z.B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z.B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat 40 oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.
- 45

15

- e) Neben-Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatoren weitere Stabilisatoren, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher.

10

- Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf. Zur Einstellung von Härte der TPU können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt. Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, bevorzugt bei einer Kennzahl von 60 bis 120, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 80 bis 110. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und (c). Bei einer Kennzahl von 100 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d.h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 100 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor. Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach one-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt. Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z.B. bei Temperaturen von 100 bis 280°C, vorzugsweise 140 bis 250°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert. Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen TPU enthaltend die erfindungsgemäßen Stabilisatoren, die üblicherweise als Granulat oder in Pulverform vorliegen, zu den gewünschten Folien, Formteilen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Schläuchen, Kabelsteckern, Faltenbälgen, Schleppkabeln, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselementen erfolgt

nach üblichen Verfahren, wie z.B. Spritzguss oder Extrusion. Die nach den erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren thermoplastischen Polyurethane, bevorzugt die Folien, Formteile, Schuhsohlen, Rollen, Fasern, Verkleidungen in Automobilen, Wischerblätter, Schläuche, Kabelstecker, Faltenbälge, Schleppkabel, Kabelummantelungen, Dichtungen, Riemen oder Dämpfungselemente weisen die eingangs dargestellten Vorteile auf, d.h. eine geringere Farbe durch den Einsatz eines Stabilisators mit einer besonders hellen Farbe.

10

Die erfindungsgemäßen Vorteile sollen anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

Beispiele 1 bis 22

15

- 25 g eines Polyethylenglykols mit einer OH-Zahl von 557 mg KOH/g wurden mit 71,13g 3-(3,5-Ditert.-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäuremethylester (Beispiele 1 bis 10: Bejing Factory No. 3, Lot.-Nr. 2001-10-16; Beispiele 11 bis 14: Bejing Factory No. 3, Lot.-Nr. 2001-10-18; Beispiele 15 bis 22: Fa. Raschig) und den in der Tabelle 1 angegebenen Mengen Reduktionsmittel in einen Vierhalskolben eingewogen und auf 145°C aufgeheizt. Während der Aufheizphase und der Umesterungsreaktion wurde kontinuierlich ein Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach Erreichen der 145°C wurden 0,177 g = 2000 ppm Kaliummetholat zu der Lösung gegeben, um die eigentliche Umesterungsreaktion zu starten. Das entstandene Methanol wurde in einer nachgeschalteten Kühlfalle (flüssiger Stickstoff) ausgefroren. Nach sechs Stunden Reaktionszeit wurde das Produkt auf 80°C abgekühlt. Anschließend wurden 0,246 g 85 %ige Phosphorsäure zur Neutralisation des Produktes in den Kolben gegeben. Das Produkt wurde noch eine halbe Stunde lang bei 80°C gerührt und anschließend über einen Druckfilter der Fa. SeitzSchenk mit einem Filter Typ T750 (Rückhalterate 4-10 µm) filtriert. Der Umsatz der Umesterungsreaktion, bestimmt über Gel-permeationschromatographie lag bei allen Beispielen oberhalb 95 %. Der Kaliumgehalt wurde mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt und lag für alle Versuche unterhalb 20 ppm Kalium.

40

Tabelle 1: Vergleich der Jod - Farbzahl der Umsetzungsprodukte

Beispiel	Reduktionsmittel	Jod-Farbzahl
1	Ohne	6
2	1 Gew.-% TNPP	3
3	1 Gew.-% TLP	4
4	1 Gew.-% TIOP	3
5	0,5 Gew.-% Natriumhypophosphit	4
6	0,5 Gew.-% Natriumdithionit	4

Beispiel	Reduktionsmittel	Jod-Farbzahl
7	1 Gew.-% DHOP	2
8	1 Gew.-% Weston® 439	Hazenzahl 125
9	1 Gew.-% TDP	5
10	1 Gew.-% THOP	Hazenzahl 125
11	Ohne	23
12	0,1 Gew.-% TNPP	12
13	0,5 Gew.-% TNPP	4
14	1 Gew.-% TNPP	3
15	Ohne	12
16	0,1 Gew.-% TNPP	6
17	0,5 Gew.-% TNPP	4
18	1 Gew.-% TNPP	70
19	1 Gew.-% DHOP	50
20	1 Gew.-% Weston® 439	90
21	1 Gew.-% TDP	100
22	1 Gew.-% THOP	80

- 20 TIOP = Triisooctylphosphit
 TLP = Trilaurylphosphit
 TNPP = Tris(-4-n-nonylphenyl)-phosphit
 DHOP = Poly(dipropylenglykol)-phenyl-phosphit
 TDP = Triisodecylphosphit
 25 THOP = Tetraphenyl diisopropylenglykol-phosphit
 Weston® 439 ist ein Handelsprodukt der General Electric Specialty Chemicals

Beispiel 23 bis 25

30 2,7 mol (557,1 g) 2,6-Di-tert.butylphenol wurden zusammen mit
 2 mol% (3,79 g) Kaliummetholat in einen 2 L Vierhalsrundkolben
 eingewogen. Dieses Gemisch wurde bei 165°C unter N₂ Spülung 30 min
 getrocknet. Das entstandene Methanol wurde in der Kühlfalle aus-
 35 gefroren. Anschließend wurde die Apparatur mit einem Rückfluss-
 kühler ausgestattet und es wurden 2,97 mol (255,7g) Methylacrylat
 (=10 % molarer Überschuss) zugegeben. Bei der Zugabe wurde darauf
 geachtet, dass die Temperatur im Kolben nicht unter 130°C absinkt.
 Das Gemisch wurde bei 140°C 2 h weitergerührt.

40 Anschließend wurde der Rückflußkühler durch eine Destillations-
 brücke ersetzt und unter kontinuierlicher Stickstoffeinleitung
 wurde 30 min lang das überschüssige MA herausgetrieben. Danach
 wurden 268,1 g eines Polyethylenglykols mit einer OH-Zahl von
 45 565 mg KOH/g, d.h. einem mittleren Molekulargewicht von 198,58 g/
 mol, und die in Tabelle 2 angegebenen Reduktionsmittel zu dem Re-
 aktionsgemisch gegeben. Das Produkt wurde bei 140°C 7 h gerührt.

Es wurde weiterhin Stickstoff eingeleitet. Nach dieser Zeit wurde der fertige phenolische Stabilisator auf 80°C abgekühlt. Es wurde eine dem Katalysator äquivalente Menge (5,3 g) 85 %ige H_3PO_4 zugeben. Nach 30 min Rühren bei 80°C wurde das ausgefallene Salz über einen beheizbaren Druckfilter der Fa. SeitzSchenk (Filter : Typ T750) bei 90°C vom Produkt abgetrennt.

Tabelle 2: Vergleich der Jod - Farbzahl der Umsetzungsprodukte

10

Versuch	Reduktionsmittel	Jod-Farbzahl
23	Ohne	9
24	1 Gew.-% TNPP	6
25	3 Gew.-% TNPP	3

15

20

25

30

35

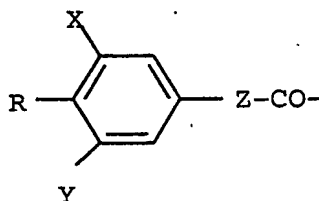
40

45

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend amorphe phenolische Stabilisatoren und
5 mindestens ein Reduktionsmittel.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Mischung als Reduktionsmittel mindestens eine Organophosphor-
verbindung des trivalenten Phosphors enthält.
- 10 3. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
Mischung eine Farbzahl mit einer Hazenzahl < 100 gemessen
nach DIN 53409 aufweist.
- 15 4. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
phenolische Stabilisator die folgende Struktureinheit auf-
weist:

20



25

mit der folgenden Bedeutung für R, X, Y und Z:

R: -OH,

30

X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, ver-
zweigtkettige und/oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12
Kohlenstoffatomen,

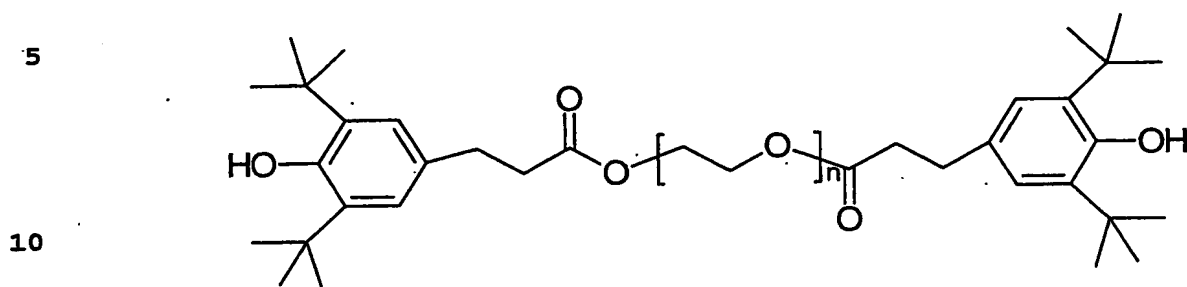
Z: Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

35

5. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
phenolische Stabilisator mindestens eine phenolische Wirk-
stoffgruppe (IA) und mindestens eine Ankergruppe (IB) auf-
weist, wobei (IA) und (IB) über eine Ester- und/oder Amid-
40 gruppe verbunden sind und als (IB) mindestens ein Polyether,
bevorzugt Polyethylenglykol und/oder Polytetrahydrofuran, mit
einem Molekulargewicht von 120 g/mol bis 3000 g/mol vorliegt.

45

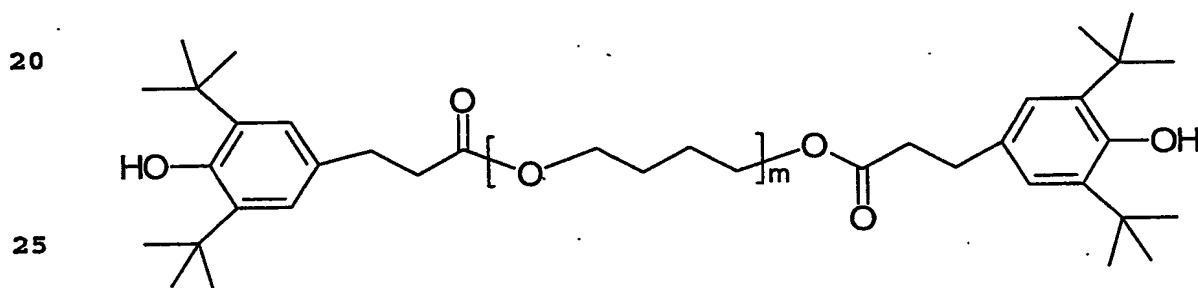
6. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als phenolischer Stabilisator folgende Verbindung in der Mischung vorliegt:



wobei n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

15

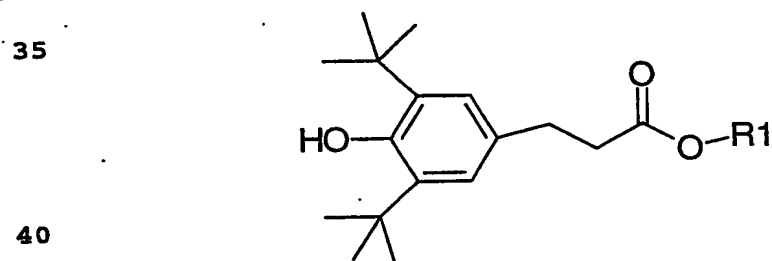
7. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als phenolischer Stabilisator folgende Verbindung in der Mischung vorliegt:



wobei m 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet.

30

8. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als phenolischer Stabilisator folgende Verbindung in der Mischung vorliegt:

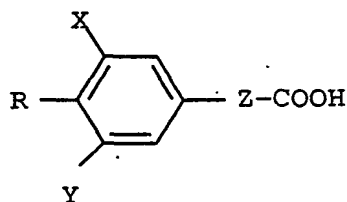


wobei R₁ ein Octadecylrest oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist.

45

21

9. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von phenolischem Stabilisator zu Reduktionsmittel 10000 : 1 bis 10 : 1 beträgt.
- 5 10. Kunststoffe oder Schmieröle oder pflanzliche oder tierische Öle enthaltend Mischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Verfahren zur Herstellung eines Esters und/oder Amids, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung, Umesterung, Umamidierung und/oder Amidierung in Gegenwart von mindestens
- 10 einem Reduktionsmittel durchführt.
12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die folgende phenolische Carbonsäure oder ein Derivat dieser Carbonsäure einsetzt:
- 15



mit der folgenden Bedeutung für R, X, Y und Z:

25

R: -OH,

X, Y: unabhängig voneinander Wasserstoff, geradkettige, verzweigt-kettige und/oder cyclische Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

30

Z: Alkylenrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

13. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkohol mindestens einen Polyether mit einem Molekulargewicht von 120 g/mol bis 3000 g/mol einsetzt.
- 35
14. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Reduktionsmitteln in der Reaktionsmischung zur Herstellung des Esters und/oder Amide, bevorzugt des phenolischen Stabilisators, 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung, beträgt.
- 40
15. Mischung enthaltend phenolische Ester oder phenolische Amide erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 11 bis 14.
- 45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/11932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/13 C08K3/00 C08K5/51 C08K5/526

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 289 077 A (SHELL INT RESEARCH) 2 November 1988 (1988-11-02) claim 1 page 4; examples 1,3-5 page 3, line 12 - line 55	1,2,4-8, 10
X	DE 198 06 846 A (CIBA GEIGY AG) 27 August 1998 (1998-08-27) claims 1,5-7,11 page 11, line 60 -page 16, line 14	1,2,4,6, 8,10
X	CH 613 466 A (CIBA GEIGY AG) 28 September 1979 (1979-09-28) abstract; claims 3,7	1,2,4,8, 10
X	US 3 554 964 A (MILLER DONALD E) 12 January 1971 (1971-01-12) claim 1	1,2,10
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

11 February 2004

Date of mailing of the International search report

18/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mill, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/11932

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 893 396 A (BAYER AG) 11 April 1962 (1962-04-11) claims 1,4	1-15
A	FR 1 452 520 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 25 February 1966 (1966-02-25) claims 1,2	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11932

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0289077	A	02-11-1988	AT 91139 T	15-07-1993
			AU 598662 B2	28-06-1990
			AU 1518988 A	03-11-1988
			BR 8802017 A	29-11-1988
			CA 1318071 C	18-05-1993
			CN 88102292 A ,B	09-11-1988
			DE 3882077 D1	05-08-1993
			DE 3882077 T2	18-11-1993
			DK 230588 A	30-10-1988
			EP 0289077 A2	02-11-1988
			ES 2056898 T3	16-10-1994
			FI 881971 A ,B,	30-10-1988
			IE 62689 B1	22-02-1995
			IL 86188 A	16-09-1991
			JP 2587448 B2	05-03-1997
			JP 63284261 A	21-11-1988
			KR 9605626 B1	30-04-1996
			NO 881833 A ,B,	31-10-1988
			NZ 224388 A	28-11-1989
			US 4960808 A	02-10-1990
			ZA 8802986 A	31-10-1988
DE 19806846	A	27-08-1998	BE 1011643 A3	09-11-1999
			DE 19806846 A1	27-08-1998
			ES 2138926 A1	16-01-2000
			FR 2760005 A1	28-08-1998
			GB 2322374 A ,B	26-08-1998
			IT MI980307 A1	18-08-1999
			JP 10236988 A	08-09-1998
			NL 1008373 C2	19-04-1999
CH 613466	A	28-09-1979	NL 1008373 A1	24-08-1998
			CH 613466 A5	28-09-1979
			AT 342313 B	28-03-1978
			AT 119176 A	15-07-1977
			AU 498192 B2	15-02-1979
			AU 1123576 A	25-08-1977
			BE 838703 A1	19-08-1976
			BR 7601007 A	14-09-1976
			CA 1078991 A1	03-06-1980
			DE 2606358 A1	02-09-1976
			DE 2660746 C2	15-07-1993
			FR 2301558 A1	17-09-1976
			GB 1490938 A	02-11-1977
			HK 44680 A	29-08-1980
			IT 1062063 B	25-06-1983
			JP 1490213 C	07-04-1989
			JP 57209942 A	23-12-1982
			JP 62021822 B	14-05-1987
			JP 1278348 C	29-08-1985
			JP 51109050 A	27-09-1976
			JP 56005417 B	04-02-1981
			MY 14981 A	31-12-1981
			NL 7601652 A ,B,	24-08-1976
			SE 423634 B	17-05-1982
			SE 7601955 A	23-08-1976
			SU 701544 A3	30-11-1979
			US 4290941 A	22-09-1981

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/11932

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CH 613466	A		US 4187212 A	05-02-1980
			ZA 7600984 A	23-02-1977
US 3554964	A	12-01-1971	GB 1206248 A	23-09-1970
			GB 1227719 A	07-04-1971
GB 893396	A	11-04-1962	NONE	
FR 1452520	A	25-02-1966	BE 672293 A	12-05-1966
			CH 443680 A	15-09-1967
			DE 1264776 B	28-03-1968
			GB 1087477 A	18-10-1967
			NL 123832 C	
			NL 6513902 A	13-05-1966

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/11932

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/13 C08K3/00 C08K5/51 C08K5/526

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 289 077 A (SHELL INT RESEARCH) 2. November 1988 (1988-11-02) Anspruch 1 Seite 4; Beispiele 1,3-5 Seite 3, Zeile 12 - Zeile 55 ---	1,2,4-8, 10
X	DE 198 06 846 A (CIBA GEIGY AG) 27. August 1998 (1998-08-27) Ansprüche 1,5-7,11 Seite 11, Zeile 60 -Seite 16, Zeile 14 ---	1,2,4,6, 8,10
X	CH 613 466 A (CIBA GEIGY AG) 28. September 1979 (1979-09-28) Zusammenfassung; Ansprüche 3,7 ---	1,2,4,8, 10
X	US 3 554 964 A (MILLER DONALD E) 12. Januar 1971 (1971-01-12) Anspruch 1 ---	1,2,10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

M111, S

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11932

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 893 396 A (BAYER AG) 11. April 1962 (1962-04-11) Ansprüche 1,4 ----	1-15
A	FR 1 452 520 A (PITTSBURGH PLATE GLASS CO) 25. Februar 1966 (1966-02-25) Ansprüche 1,2 -----	1-15

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/11932

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0289077	A	02-11-1988	AT 91139 T 15-07-1993
		AU 598662 B2 28-06-1990	
		AU 1518988 A 03-11-1988	
		BR 8802017 A 29-11-1988	
		CA 1318071 C 18-05-1993	
		CN 88102292 A ,B 09-11-1988	
		DE 3882077 D1 05-08-1993	
		DE 3882077 T2 18-11-1993	
		DK 230588 A 30-10-1988	
		EP 0289077 A2 02-11-1988	
		ES 2056898 T3 16-10-1994	
		FI 881971 A ,B, 30-10-1988	
		IE 62689 B1 22-02-1995	
		IL 86188 A 16-09-1991	
		JP 2587448 B2 05-03-1997	
		JP 63284261 A 21-11-1988	
		KR 9605626 B1 30-04-1996	
		NO 881833 A ,B, 31-10-1988	
		NZ 224388 A 28-11-1989	
		US 4960808 A 02-10-1990	
		ZA 8802986 A 31-10-1988	
DE 19806846	A	27-08-1998	BE 1011643 A3 09-11-1999
		DE 19806846 A1 27-08-1998	
		ES 2138926 A1 16-01-2000	
		FR 2760005 A1 28-08-1998	
		GB 2322374 A ,B 26-08-1998	
		IT MI980307 A1 18-08-1999	
		JP 10236988 A 08-09-1998	
		NL 1008373 C2 19-04-1999	
		NL 1008373 A1 24-08-1998	
CH 613466	A	28-09-1979	CH 613466 A5 28-09-1979
		AT 342313 B 28-03-1978	
		AT 119176 A 15-07-1977	
		AU 498192 B2 15-02-1979	
		AU 1123576 A 25-08-1977	
		BE 838703 A1 19-08-1976	
		BR 7601007 A 14-09-1976	
		CA 1078991 A1 03-06-1980	
		DE 2606358 A1 02-09-1976	
		DE 2660746 C2 15-07-1993	
		FR 2301558 A1 17-09-1976	
		GB 1490938 A 02-11-1977	
		HK 44680 A 29-08-1980	
		IT 1062063 B 25-06-1983	
		JP 1490213 C 07-04-1989	
		JP 57209942 A 23-12-1982	
		JP 62021822 B 14-05-1987	
		JP 1278348 C 29-08-1985	
		JP 51109050 A 27-09-1976	
		JP 56005417 B 04-02-1981	
		MY 14981 A 31-12-1981	
		NL 7601652 A ,B, 24-08-1976	
		SE 423634 B 17-05-1982	
		SE 7601955 A 23-08-1976	
		SU 701544 A3 30-11-1979	
		US 4290941 A 22-09-1981	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/11932

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 613466	A	US 4187212 A ZA 7600984 A	05-02-1980 23-02-1977
US 3554964	A 12-01-1971	GB 1206248 A GB 1227719 A	23-09-1970 07-04-1971
GB 893396	A 11-04-1962	KEINE	
FR 1452520	A 25-02-1966	BE 672293 A CH 443680 A DE 1264776 B GB 1087477 A NL 123832 C NL 6513902 A	12-05-1966 15-09-1967 28-03-1968 18-10-1967 13-05-1966